

Luku 7

Spin ja monielektroniatomit

Tähänastisissa vetyatomien tarkasteluissa elektronia on kuvattu aaltofunktiolla, joka riippuu vain paikkavektorista \mathbf{r} . Elektronin sisäisiä ominaisuuksia ovat massa ja sähkövaraus, jotka oleellisesti määrittävät elektronin liike- ja potentiaalienergian suuruuden.

Kvanttimekaniikka on kuitenkin osoittanut, että elektronilla (ja kaikilla muilla kvanttihiukkasilla) on varauksen ja massan lisäksi kolmas sisäinen ominaisuus **spin**, joka kuvaa niiden "sisäistä" impulssimomenttia.

Taustaksi spinin tarkastelulle katsotaan ensin, miten elektronin varaus ja impulssimomentti liittyvät toisiinsa magneettisten vuorovaikutusten kautta.

7.1 Magneettinen dipolimomentti

Ajatellaan elektronia stationaarisella radalla vetyatomissa. Kuvitellaan hetken, että elektronilla on määrätty kiertoaika T ytimen ympäri. Tällöin elektronin kiertoliikkeen voidaan liittää sähkövirta $I = e/T$, jossa e on elektronin varaus. Tällöin saamme kuvan elektronin stationaarisesta radasta suljettuna virtasilmuksena.

Edelleen sähköopista tiedetään, että suljetulla virtasilmuksella, jossa kiertää virta I , on **magneettinen dipolimomentti**, jonka suuruus on $\mu_l = IA$, jossa A on virtasilmuksen rajoittama pinta-ala.

Koska kiertoaika ei ole suuri, joka esiintyy vetyatomien kvanttimekaanisessa kuvauksessa, haluamme esittää dipolimomentin suuruuden kvanttilukujen avulla. Sen vuoksi kierrämme klassisen fysiikan kautta ja käytämme ratanopeuden ja klassisen impulssimomentin suuruuden $L = mvr$ yhteyttä seuraavasti:

$$\mu_l = \frac{e}{T}A = \frac{ev}{2\pi r}\pi r^2 = \frac{eL}{2\pi m r^2}\pi r^2 = \frac{eL}{2m} \quad (7.1)$$

Toisaalta kvanttimekaanisesti impulssimomentin pituus on (L^2 :n ominaistilassa) $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$, joten teemme suoraan kvanttimekaanisen yleistyksen

$$\mu_l = \frac{e\hbar}{2m}\sqrt{l(l+1)} \equiv \mu_B\sqrt{l(l+1)} \quad (7.2)$$

jossa määritely kerroin

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \approx 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \approx 5.788 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T} \quad (7.3)$$

on nimeltään *Bohrin magnetoni*.

Voidaan osoittaa, että sama tulos saadaan myös tilanteen puhtaasti kvanttimekaanisesta käsittelystä.

Magneettinen momentti on itse asiassa vektorisuure, joka klassisesti määritellään virtasilmuksen rajoittaman ns. pinta-aluevektorin, tai toisaalta varauksenkuljettajien impulssimomenttivektorin avulla relaatiolla

$$\mu_l = -\frac{\mu_B}{\hbar}\mathbf{L} \quad (7.4)$$

Klassisesta sähködynamiikasta tiedetään, että magneettisen dipolimomentin ja magneettikentän vuorovaikutukseen liittyy energia

$$E_B = -\mu_l \cdot \mathbf{B} \quad (7.5)$$

jossa \mathbf{B} on magneettikentän voimakkuus. Tätä voidaan myös pitää dipolimomentin määritelmänä, koska se liittyy μ_l :n suoraan mitattaviin suureisiin.

Usein määritellään vuorovaikutusenergia lisäämällä edelle ns. g -tekijä seuraavasti: $E_B = -g_l\mu_l \cdot \mathbf{B}$. Elektronille vetyatomissa $g_l = 1$, mutta yleisesti ottaen se voi olla myös ykkösestä poikkeava.

Edellä määritelty magneettinen dipolimomentti seuraa siis elektronin rataaliikkeestä ytimen ympäri. Siksi olemme varustaneet sen alaindeksillä l . Toteamme heti, että μ_l on sitä suurempi, mitä suurempi on sivuquanttiluku l , ja erityisesti s -tiloilla ($l = 0$) ei ole

lainkaan rataliikkeestä seuraavaa dipolimomenttia. Kokeelliselta kannalta tämä tarkoittaa, ettei vetyatomin, jonka elektroni on s -tilassa, energian pitäisi muuttua jos atomi laitetaan magneettikenttään. (Unohtetaan tässä nyt ytimen magneettinen momentti.)

Huomaa, ettei vetyatomin s -tiloilla ylipäättään ole kvanttimekaniikan mukaan rataimpulssimomenttia lainkaan. Tämä antaa ajattelemisen aihetta, jos haluaa saada mielikuvan rataimpulssimomentin ja elektronin rataliikkeen yhteydestä. Tässä on yksi kohta, jossa klassiset mielikuvat ydintä kiertävistä elektroneista eivät toimi –vaikka olemmekin käyttäneet niitä dipolimomentin perusteluun!¹

Mitä sitten odotamme näkevämmä, jos atomi laitetaan magneettikenttään? Oletetaan, että kenttä on homogeeninen, t.s. sillä on vakio suuruus ja suunta. Oletetaan, että tämä suunta on koordinaatiston z -akselin mukainen. Siis

$$\mathbf{B} = B\mathbf{e}_z \quad (7.6)$$

Tällöin edellisen perusteella, magneettisen dipolin ja kentän vuorovaikutukseen liittyvä energia

$$E_B = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} \mathbf{L} \cdot \mathbf{B} = -g_l \frac{\mu_B}{\hbar} B L_z = -g_l \mu_B B m_l \quad (7.7)$$

jossa olemme käyttäneet tietoa, että impulssimomentin ominaistilassa z -komponentilla on ominaisarvo $\hbar m_l$. Koska toisaalta $E_B = -\mu_l \cdot B$, saamme ennusteen, että kvanttimekaniikassa rataliikkeeseen liittyvän magneettisen dipolimomentin z -komponentti on kvantittunut ja voi saada arvot

$$\mu_{lz} = -g_l \mu_B m_l \quad (7.8)$$

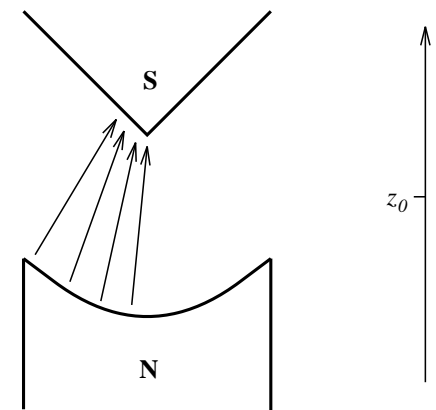
jossa olemme laittaneet miinusmerkin, koska dipolimomentti ja magneettikenttä ovat erisuuntaiset.

Huomaa, että klassisen fysiikan kannalta magneettisen momentin z -komponentti voisi saada kaikki arvot $-\mu_l$:n ja μ_l :n väliltä.

7.2 Sternin–Gerlachin koe

Homogeenisen magneettikentän tapauksessa magneettisen momentin omaavaan hituun ei kohdistu (massakeskipisteeseen vaikuttavaa) kokonaisvoimaa. Energia E_B on luonteeltaan potentiaalienergiaa, joka seuraa magneettikentän dipoliin kohdistamasta vääntömomentista.

¹Voisi olla oikeutettua kritisoida sitä, että uusien asioiden opetus perustuu kyseenalaisten analogioiden käyttöön. Perinteinen perustelu tälle on toisaalta laiskuus (näin vältetään työlästä matematiikkaa) ja toisaalta finalistinen (lopputulokset on oikein).



Kuva 7.1: Epähomogeeninen magneettikenttä.

Käytännössä tämä ilmenee siten, että jos homogeeniseen magneettikenttään ohjataan suihku hiukkasia, joilla on magneettiset dipolimomentit, ei niiden liike-energia muutu kentässä.

Tilanne muuttuu, jos magneettikenttä on epähomogeeninen. Kuvassa 7.1 on esitetty mahdollinen tilanne. Magneettikentän kuvitteellisten kenttäviivojen tiheneminen kuvaa kentän voimakkuuden muutosta kuljettaessa pohjoisnavalta etelänavalle. Voimakkuuden muutosta voidaan arvioida kuvaamalla magneettikentän z -komponentin voimakkuutta sarjakehitelmän kahden ensimmäisen termin avulla seuraavasti

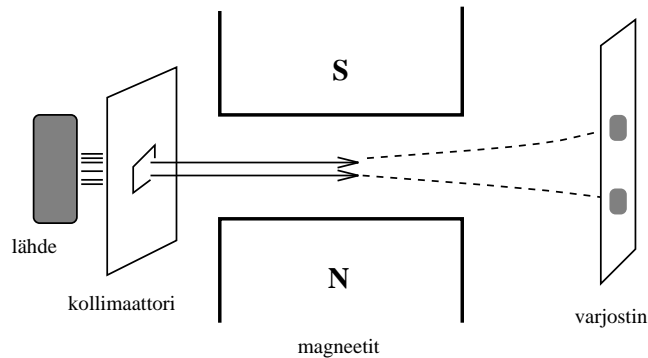
$$B_z(z) \approx B_z(z_0) + \frac{\partial B_z}{\partial z} \Big|_{z_0} (z - z_0) \quad (7.9)$$

Jos nyt piste z_0 on valittu napojen välistä, niin kenttävoimakkuuden erotus pohjois- ja etelänavan välillä on

$$\Delta B \approx 2z_p \frac{\partial B_z}{\partial z} \Big|_{z_0} \quad (7.10)$$

jossa z_p on nyt navan etäisyys keskipisteestä. Derivaattatermiä $\partial B_z / \partial z$ sanotaan kentän *gradientiksi*.

Toisaalta energian lausekkeesta $E_B = -\mu_z B_z$ saadaan magneettikentässä vaikuttavalle voimalle $F_z = -\partial E_B / \partial z = \mu_z \partial B_z / \partial z$. Kentän gradientin perusteella voidaan siis arvioida magneettikentässä liikkuviin hiukkasiin vaikuttava voima ja sitä kautta niiden radan muutos.



Kuva 7.2: Sternin–Gerlachin kokeen periaate.

Vuonna 1922 Otto Stern ja Walter Gerlach tekivät sarjan kokeita, jossa he tarkastelivat edellisen kuvan kaltaisen epähomogeenisen magneettikentän vaikutusta atomisuihkuihin. Tilanne oli kuvan 7.2 kaltainen.

Ensimmäisessä kokeessa kuumennetusta “uunista” emittoitui termisesti hopea-atomeja. Atomisuihkun kokema magneettikenttä oli kuvan 7.1 kaltainen (atomien reitti kulki siis kuvassa 7.1 kohtisuoraan paperin pinnan läpi) ja kenttävoimakkuus kasvoi pystysuunnassa.

Kvanttimekaanisesti siis odotamme atomisuihkun osuvan varjostimelle pystysuunnassa kaikkiaan $2l + 1$ pisteeseen, jossa lukumäärä seuraa siitä, että atomeihin vaikuttava voima pystysuunnassa on kvanttimekaanisesti

$$F_z = \langle \mu_z \rangle \frac{\partial B_z}{\partial z} = -g_l \mu_B m_l \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (7.11)$$

ja jossa m_l voi saada $2l + 1$ kappaletta arvoja $-l \dots +l$. Nyt osumakohtien etäisyydestä voidaan arvioida magneettinen dipolimomentti, koska kaikki muut suureet tunnetaan.

Tämä oli juuri, mitä Stern ja Gerlach havaitsivat: atomien osumakohdat muodostivat diskreetin pistejoukon klassisen ennusteen jatkuvan jakauman asemasta. Mikä taas ei ollut odotettua, oli se, että osumakohtia oli vain kaksi.

Nyt siis relaatiosta $2l + 1 = 2$ seuraisi $l = 1/2$, mikä taas ei ole mahdollista rataimpulssimomenttia koskevien ehtojen takia; l :n täytyy aina olla kokonaisluku.

Vaikka emme vielä olekaan puhuneet monielektroniatomien elektronikuorten raken-

teesta, todetaan tässä vain, että monielektroniatomin (nyt siis hopea) rataliikkeestä seuraava magneettinen dipolimomentti syntyy uloimpien elektronien rataimpulssimomenttien summasta. Osoittautuu itse asiassa, että hopean elektronikuoren kokonaisrataimpulssimomentti on sama kuin vetyatomilla. Tämä ei sinänsä ollut Sternin ja Gerlachin tiedossa, koska se on seurausta täydellisemmästä mallista, jota ei vielä 1922 ollut olemassa.

Kun Phipps ja Taylor 1927 toistivat Sternin ja Gerlachin kokeen, nyt vetyatomeilla, havaittiin tällöinkin suihkun jakautuminen magneettikentässä kahtia. Tähän kokeeseen ei liittynyt mitään epävarmuutta koskien monielektroniatomien magneettisen momentin määrittystä.

Totesimme jo, ettei vetyatomin perustilaan ($1s$) liity lainkaan kvanttimekaanista rataimpulssimomenttia. Kuitenkin näytti väistämättä siltä, että myös vetyatomin elektronilla on perustilassaan magneettinen momentti, ja että tämä momentti (tai tarkemmin sen z -komponentti) voi saada kaksi arvoa, josta seuraa suihkun jakautuminen kahteen komponenttiin. Kokeen perusteella voitiin saman tien sulkea pois mahdollisuus, että suihkun jakautuminen kahtia olisi seurausta *ytimen* magneettisesta momentista: sen kun pitäisi olla huomattavasti pienempi kuin elektronin vastaava, koska μ_B on kääntäen verrannollinen massaan.

7.3 Spin

Sternin ja Gerlachin kokeen tulos voidaan selittää, jos elektroniin liitetään sen rataliikkeestä riippumaton impulssimomentti S , jota nyt kutsutaan sisäiseksi impulssimomentiksi eli spiniksi.

Spin on täysin kvanttimekaaninen suure, eikä sillä ole vastinetta klassisessa fysiikassa (toisin kuin rataimpulssimomentilla).

Spinin “keksivät” 1925 Samuel Abraham Goudsmit ja George Eugene Uhlenbeck. Alkuperäisenä kimmokkeena ei ollut SG-koe, vaan atomien spektriviivojen hajonta, ns. **hienorakenne**, jota ei voitu selittää Schrödingerin teorian avulla. Hienorakenne tarkoittaa atomien emittoimien fotonien järjestymistä ryhmiin, jotka koostuvat joukosta lähemmäksi viivoja. Palaamme tähän myöhemmin.

Oletamme, että analogisesti rataimpulssimomentin kanssa, spinin arvoja kuvaa kaksi

mahdollista kvanttilukua s ja m_s , siten, että (ainakin sopivassa ominaistilassa)

$$\begin{aligned}\langle S^2 \rangle &= \hbar^2 s(s+1) \\ \langle S_z \rangle &= \hbar m_s\end{aligned}$$

Oletamme nyt, että suihkun jakautuminen SG-kokeessa on seurausta sisäisen impulsimomentin ja sivukvanttiluvun yhteys, todetaan käyttämällä ehtoja $m_s = -s \dots s$ ja toisaalta kokeen antamaa tulosta $2s + 1 = 2$, että z -komponentti voi saada arvot

$$m_s = -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \quad (7.12)$$

josta taas välttämättä seuraa

$$\begin{aligned}s &= \frac{1}{2} \\ S^2 &= \frac{3}{4}\hbar^2\end{aligned}$$

Huomaa siis, että spinin absoluuttinen arvo on määrätty, ja ainoa mikä voi vaihdella on z -komponentin suunta.

Kuten μ_l :n tapauksessa, yleisesti määritellään

$$\mu_{s_z} = -g_e \mu_B m_s \quad (7.13)$$

jossa g_e on nimeltään *elektronin gyromagneettinen vakio* (engl. *electron g factor*). Sternin ja Gerlachin tyyppisestä kokeesta voidaan määrittää, käyttämällä relaatiota

$$F_z = -\frac{\partial B_z}{\partial z} g_e \mu_B m_s \quad (7.14)$$

tulon $g_e m_s$ arvo (muut tekijät siis tunnetaan). Tämän arvoksi saatiin koetarkkuuden rajoissa ≈ 1 , josta siis seuraa

$$g_e = 2 \quad (7.15)$$

Tätä ei voida laskea tähän mennessä esitetyn teorian avulla, toisin sanoen Schrödingerin teoria ei anna ennustetta spinistä johtuvan magneettisen momentin suuruudelle. Relativistinen kvanttimekaniikka antaa perusmuodossaan (ns. Diracin yhtälö) ennusteen $g_e = 2$. Nykyään g_e on mitattu huimaavalla tarkkuudella ja sen arvoksi hyväksytään²

$$g_e = 2.0023193043718(75) \quad (7.16)$$

²Joskus määritelmät menevät niin, että g_e :n edessä on miinusmerkki, jolloin sitä ei ole kaavassa (7.13).

Poikkeama arvosta 2 selittyy elektronin vuorovaikutuksella oman sähkömagneettisen kenttensä kanssa. Poikkeamalle on myös pystytty laskemaan arvio *kvanttielektrodynamiikan* avulla hienorakennevakion α potenssisarjana ja yhteensopivuus on täydellinen (mittaustarkkuuden rajoissa).

Schrödingerin teoria ei siis ennusta spinin olemassaoloa, mutta spin voidaan liittää siihen uutena osana. Spin on itse asiassa seurausta relativististen ilmiöiden huomioimisesta (kuten juuri tehdään Diracin teoriassa).

Kun spin liitetään Schrödingerin teoriaan tapahtuu se esimerkiksi vetyatomien tapauksessa korvaamalla stationaariset aaltofunktiot $\psi_{nlm_l}(\mathbf{r})$ spinin sisältävillä funktioilla

$$\psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) \rightarrow \psi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}) = \psi_{nlm_l}(\mathbf{r}) \chi_{m_s} \quad (7.17)$$

jossa χ_{m_s} kuvaa kahta mahdollista tilaa $m_s = \pm 1/2$. Usein myös merkitään

$$\chi_{m_s=1/2} = \chi(\uparrow) \quad \text{ja} \quad \chi_{m_s=-1/2} = \chi(\downarrow) \quad (7.18)$$

Funktiolla χ_{m_s} ei ole esitystä koordinaatin \mathbf{r} avulla, eli spin ei elä paikka-avaruudessa kuten \mathbf{L} . Spin on uusi kvanttimekaaninen *vapaustaste*.

Spin on siis riippumaton tähän asti käytetyistä kvanttiluvuista. Energian kannalta jokainen tila jakautuu kahtia spinin kahden mahdollisen arvon perustella. Tästä siis aiheutuu vetyatomille uusi kaksinkertainen degeneraatio. Verrattuna sivun 127 tilanteeseen saamme siis vetyatomien samanenergisten tilojen lukumääräksi spinin huomioimalla $2n^2$.

7.4 Identtiset hiukkaset

Tähän mennessä olemme soveltaneet Schrödingerin aaltomekaniikkaa vetyatomiin. Kuitenkin on syytä uskoa, että myös muut jaksollisen järjestelmän alkuaineet voidaan kuvata saman teorian avulla.

Oleellinen ero siirryttäessä jaksollisessa järjestelmässä eteenpäin tulee siitä, että elektronien lukumäärä on vähintään kaksi. Yhdessä ytimen kanssa tästä muodostuu *monihiukkasongelma*, jonka kuvaamiseen tarvitaan uusia eväitä. Muista klassisesta mekaniikasta, että kolmen kappaleen ongelma Newtonin gravitaatioteoriassa (jossa potentiaali on samaa $1/r$ -muotoa kuin atomeissa) on oleellisesti ratkeamaton.

Monielektroni atomi neutraalissa tilassa tarkoittaa systeemiä, jossa on ydin, jonka varaus on $+Ze$ ja Z kappaletta elektroneita, kullakin siis varaus $-e$. Elektronit vaikuttavat ytimen ja toistensa kanssa Coulombin vuorovaikutuksen välityksellä.

Osoittautuu, ettei vetyatomien aaltofunktioiden kaltaisia tarkkoja ratkaisuja ole enää mahdollista löytää monimutkaisemmille atomeille, mutta varsin paljon niiden ominaisuuksista voidaan päätellä myös approksimatiivisin menetelmin.

Klassisessa fysiikassa hiukkasen tilan määrää sen paikka ja nopeus. Nämä suureet voidaan periaatteessa mitata vaikuttamatta niihin oleellisesti, jolloin usean hiukkasen systeemin tilaa voidaan kuvata luettelemalla yksittäisten hitujen tilat.

Kvanttimekaniikassa taas hiukkasen tilaa kuvaavat kvanttiluvut. Monen hiukkasen systeemin tapauksessa voitaisiin yrittää kuvausta klassisen fysiikan tapaan määrittämällä todennäköisyystiheyden avulla odotusarvoja vaikkapa paikalle ja nopeudelle. Nopeuden ja paikan yhtäaikaista mittaamista rajoittaa epätarkkuusperiaate. Lisäksi todennäköisyystiheyden määrittämisen voi arvata olevan epätriviaalia, mikäli kahta hiukasta kuvaavat aaltofunktiot peittävät toisiaan huomattavasti. Tällöin ei ilmeisesti voi kvanttihukkasia erotella toisistaan.

Kvanttimekaniikassa *identtisesti* kutsutaan hiukkasia, joilla on sama massa, varaus ja muut kvanttiluvut, joista juuri tutustuimme spiniin. Osoittautuu, että monen identtisen hiukkasen muodostaman systeemin oikea kvanttimekaaninen kuvaus on sellainen, jossa tulokset (käytännössä siis aaltofunktiot) eivät riipu hiukkasten yksilöinnistä.

Tarkastellaan esimerkkinä kaksihiukkastapausta. Aiemmin monisteessa sivulla 108 käsitelimme kahden hidun SY:tä yhdessä ulottuvuudessa. Silloin todettiin, että jos hiukaset eivät vuorovaikuta keskenään, voidaan kahden hiukkasen SY:n ratkaisu esittää tulomuodossa

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \quad (7.19)$$

jossa olemme suoraan hypänneet kolmeen ulottuvuuteen, koska sama johtopäätös pätee siellä. Vuorovaikuttamattomuus on meillä tässä helpottavana oletuksena; alempana esitellyt johtopäätökset ovat siitä riippumattomia.

Jotteivät indeksit sekaannu, ryhdytään kutsumaan aaltofunktion alaindeksejä a :lla ja b :llä. Aaltofunktio $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ kuvaa nyt hiukasta 1 tilassa a , tarkoittaen, että hituun 1 liittyviä kvanttilukuja (vetyatomille siis $nlmms$) kuvataan yhteisesti symbolilla a .

Vaadimme alussa, että kvanttimekaniikan tulokset eivät riipu hitujen yksilöinnistä. Tämä tarkoittaa käytännössä, etteivät tulokset (esimerkiksi odotusarvot) saa riippua siitä, kumpi hitu on tilassa a ja kumpi tilassa b .

Katsotaan todennäköisyystiheyttä. Määritelmän mukaan

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)|^2 = \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) \quad (7.20)$$

Onko tämä riippuvainen hitujen identifioinnista? Valitettavasti on, sillä jos vaihdamme

niiden paikkoja, saamme

$$P(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = \psi_a^*(\mathbf{r}_2)\psi_b^*(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) \quad (7.21)$$

joka poikkeaa ensimmäisestä versiosta, sillä yleisesti ottaen funktiot ψ_a ja ψ_b ovat erilaisia. Tämä siis tarkoittaa, että aaltofunktiot $\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)$ ja $\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)$ (jotka siis molemmat ovat alkuperäisen kahden hiukkasen SY:n ratkaisuja) antavat erilaiset ennusteet systeemin käytöksestä. Mikä siis neuvoksi?

Asia ratkeaa kvanttimekaniikan superpositioperiaatteen avulla. Muista, että superpositioperiaate sanoo, että systeemin kahta mahdollista tilaa kuvaavien aaltofunktioiden lineaarikombinaatio kuvaa myös mahdollista tilaa. Käytämmekin tätä hyväksemme konstruoidaksemme hiukkasten yksilöinnistä riippumattomat aaltofunktiot.

Emme nyt ryhdy käymään läpi kaikkia mieleen juolahtavia vaihtoehtoja. Muistetaan sen sijaan matematiikasta, että mielivaltainen funktio $f(x)$ voidaan aina esittää symmetrisen ja antisymmetrisen osan summana seuraavasti:

$$f(x) = \frac{1}{2} [f(x) + f(-x)] + \frac{1}{2} [f(x) - f(-x)] \quad (7.22)$$

Sovelletaan tätä kahden muuttujan aaltofunktion, jossa edellisen esimerkin merkinvaihtoa vastaa hiukkasten vaihto keskenään. Kirjoitamme

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (7.23)$$

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \quad (7.24)$$

jossa olemme käyttäneet alaindeksejä S ja A kuvaamaan symmetristä ja antisymmetristä osaa. Voimme todeta, että hiukkasten vaihto $\mathbf{r}_1 \leftrightarrow \mathbf{r}_2$ säilyttää Ψ_S :n ennallaan, kun taas Ψ_A :n merkki vaihtuu.

Superpositioperiaatteen nojalla molemmat yllä esitellyt funktiot ovat alkuperäisen SY:n ratkaisuja.

Tekijä $1/\sqrt{2}$ on valittu niin, että todennäköisyystiheyden normitus säilyy, siis eksplisiitistisesti

$$P_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = |\Psi_S|^2 = \frac{1}{2} |\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)|^2 \quad (7.25)$$

eli jos ratkaisut ψ_a ja ψ_b on normitettu ykköseen, ovat sitä myös Ψ_S ja Ψ_A . Aaltofunktion symmetrisyyden takia myös todennäköisyystiheys on symmetrinen.

Nyt on syytä huomata, että koska todennäköisyystiheys lasketaan itseisarvon neliön perusteella, on myös P_A symmetrinen hiukkasten vaihdossa, joten (vuorovaikuttamatto-

man) kaksihuikkasongelman ratkaisut jakaantuvat kahteen osaan, symmetriseen ja antisymmetriseen, jotka molemmat tuottavat hiukkasten indeksoinnista riippumattomat ennusteet (siis käytännössä suureiden odotusarvot).

Vaikka siis hiukkasten indeksointi aaltofunktioissa on matemaattisen kirjanpidon kannalta välttämätöntä, eivät fysikaaliset tulokset saa riippua siitä, mitä hiukkasta olemme päättäneet merkitä \mathbf{r}_1 :llä ja mitä muilla indekseillä. Symmetrisen tai antisymmetrisen aaltofunktion käyttö takaa meille tämän.

7.5 Paulin kieltoääntö

Odotusarvojen ja normituksen kannalta symmetrinen ja antisymmetrinen aaltofunktio ovat siis vuorovaikuttamattomille hiukkasille samanarvoiset. Niillä on esimerkiksi sama energia (tätä sanotaan *vaihtodegeneraatioksi*). Tästä on helppo varmistua, jos ψ_a ja ψ_b ovat energian eri ominaistiloja, silloin

$$\begin{aligned}\langle E \rangle_S &= i\hbar \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \Psi_S^* \frac{\partial \Psi_S}{\partial t} \\ &= \frac{1}{2} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]^* \\ &\quad \times [(E_a + E_b)\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + (E_a + E_b)\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] \\ &= E_a + E_b = \langle E \rangle_A\end{aligned}$$

jossa on käytetty tietoa, että funktiot ψ_a ja ψ_b ovat normitettuja ja ortogonaalisia keskenään. Varmistu, että sama tulos saadaan myös antisymmetristä funktiota käyttämällä.

Onko sitten fysikaalisesti jotain eroa, käytämmekö Ψ_S :ää vai Ψ_A :ta? Voidaan huomata, että symmetrinen ja antisymmetrinen osa eroavat siinä tapauksessa, jos $\psi_a = \psi_b$. Tällöin on välttämättä

$$\begin{aligned}\Psi_S &= \sqrt{2}\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_a(\mathbf{r}_2) \\ \Psi_A &= 0\end{aligned}$$

Jos siis valitsemme antisymmetrisen aaltofunktion, se häviää, jos laitamme kaksi hiukasta samaan *kvanttutilaan*, ts. annamme niille samat kvanttilukujen arvot.

Vuonna 1925, tutkittuaan atomien elektronisten tilojen energioita, yksi 1900-luvun alun fysiikan dinosauruksista Wolfgang Pauli esitti nimeään kantavan **kieltoäännön**:

Kaksi elektronia ei voi olla samassa kvanttutilassa.

Käyttäen yllä annettua antisymmetristen aaltofunktioiden ominaisuutta tämä voidaan esittää voimakkaammassa muodossa:

Monen elektronin systeemiä kuvaava aaltofunktio on antisymmetrinen.

Huomaa, että jälkimmäinen muoto on kattavampi. Ensimmäinen muoto seuraa toisesta, mutta lisäksi jälkimmäinen ehto täyttää vaatimuksen fysikaalisten tulosten riippumattomuudesta hiukkasten indeksoinnista.

Paulin kieltoäännöllä on ratkaiseva merkitys atomien elektroniselle rakenteelle. Ilman sitä voisimme olettaa, että monielektronisen atomin kaikki elektronit oleskelsivat alimalla elektronikuorella, joka (olettaen, että voimme kuvata systeemiä vedyn kaltaisilla yksihiukkastiloilla) olisi siis $1s$ -tila.

Miten sitten konstruoimme antisymmetrisiä aaltofunktioita useammalle kuin kahdelle hiukkaselle? Vastaus on, että (vuorovaikuttamattomassa tapauksessa) voimme esittää antisymmetriset aaltofunktiot determinanttimuodossa, joita kutsutaan *Slaterin determinanteiksi*. Todetaan ensin, että

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)] = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1) & \psi_a(\mathbf{r}_2) \\ \psi_b(\mathbf{r}_1) & \psi_b(\mathbf{r}_2) \end{vmatrix} \quad (7.26)$$

determinantin kehityssäännön perusteella. Olemme kirjoittaneet $2! = 2 \cdot 1 = 2$, koska tarvitsemme kertomafunktiota yleistyksessämme. Nyt sitten analogisesti kolmelle hiukkaselle

$$\Psi_A = \frac{1}{\sqrt{3!}} \begin{vmatrix} \psi_a(\mathbf{r}_1) & \psi_a(\mathbf{r}_2) & \psi_a(\mathbf{r}_3) \\ \psi_b(\mathbf{r}_1) & \psi_b(\mathbf{r}_2) & \psi_b(\mathbf{r}_3) \\ \psi_c(\mathbf{r}_1) & \psi_c(\mathbf{r}_2) & \psi_c(\mathbf{r}_3) \end{vmatrix} \quad (7.27)$$

joka voidaan todeta antisymmetriseksi, sekä normitetuksi kertomafunktion perusteella, jos yksihiukkasfunktiot ovat normitettuja.

7.6 Spin ja kieltoääntö

Kieltoäännöllä, symmetrisillä ja antisymmetrisillä aaltofunktiolla ja kvanttihiukkasten spinillä on syvä yhteys keskenään. Totesimme Sternin–Gerlachin kokeen yhteydessä, että elektroniin liittyy spinkvanttiluku $s = 1/2$. Osoittautuu, että kaikki alkeishiukkaset³ voidaan jakaa spinin perusteella kahteen joukkoon: niihin, joiden spin on kokonaisluku (0, 1, 2, ...) ja niihin, joiden spin on puolikokonaisluku (1/2, 3/2, 5/2, ...).

³Olemme tähän mennessä tutustuneet foniiniin, elektroniin, protoniin ja neutroniin. Kaksi jälkimmäistä eivät sanan varsinaisessa merkityksessä ole alkeishiukkasia, sillä ne koostuvat *kvarkeista*, jotka ovat alkeishiukkasia (fermioneja).

Kokonaislukuisen spinin omaavia hiukkasia kutsutaan **bosoneiksi**⁴, niitä, joiden spin on puolikokonaisluku **fermioneiksi**⁵.

Spinin ja aaltofunktion symmetrian liittää toisiinsa **Spin–statistiikka –lause**. Sen mukaan

Bosoneista koostuvien systeemien aaltofunktiot ovat symmetrisiä ja fermioneista koostuvien systeemien aaltofunktiot antisymmetrisiä.

Elektronin lisäksi muut aineen rakenneosat protonit ja neutronit ovat fermioneja (spin 1/2), fotonit taas bosoneja (spin 1). Nyrkkisääntö: aineen rakenneosat ovat fermioneja, vuorovaikutuksia välittävät hidut taas bosoneita.

Spinin ja statistiikan yhteydelle ei ole mitään ilmeistä perustelua. Lauseelle on olemassa Paulin konstruoima monimutkainen todistus, joka perustuu kvanttikenttäteorian ominaisuuksiin, mutta tällä tasolla joudumme ottamaan sen annettuna.

Kahdelle hiukkaselle jako symmetriseen ja antisymmetriseen osaan oli suoraviivaista, eikä itse asiassa muita mahdollisuuksia toteuttaa edellä kuvattua *permutaatioasymmetriaa* olekaan tässä tapauksessa. Useamman kuin kahden hiukkasen tapauksessa voisimme matemaattisesti konstruoida monia muitakin vaihtoehtoja (esim. osittain symmetrisiä tai antisymmetrisiä aaltofunktioita), mutta **luonnossa esiintyviä systeemejä kuvaavat aaltofunktiot ovat joko täysin symmetrisiä (bosonit) tai täysin antisymmetrisiä (fermionit)**.

7.7 Kaksihiukkassysteemi

Kun ryhdymme konstruoimaan antisymmetrisiä aaltofunktioita atomeille (nimenomaan atomien elektroneille, ydin ei ole identtinen hiukkanen elektroneiden kanssa, joten siitä ei tarvitse huolehtia), meidän on muistettava, että kokonaisaaltofunktio koostuu avaruusosasta ja spinosasta.

Koska liitimme spinin käsin Schrödingerin teoriaan, ovat yksihiukkassaaltofunktiomme yleensä ottaen tulomuotoisia:

Kokonaisaaltofunktio = avaruusosa \times spinosa.

⁴Satyendranath Bose, intialainen fyysikko

⁵Enrico Fermi, italialais–amerikkalainen fyysikko

Katsotaan mitä tästä seuraa kahden hidun tapauksessa (tätä voidaan ajatella yksinkertaiseksi malliksi heliumatomille, jossa jätämme pois elektronien välisen Coulombin vuorovaikutuksen). Oletetaan, että voimme käyttää samanlaisia yksihiukkassfunktioita kuin vedyn tapauksessa. Silloin heliumin kahdelle elektronille

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{nlm_s}(1)\psi_{n'l'm'_s}(2) - \psi_{nlm_s}(2)\psi_{n'l'm'_s}(1)] \quad (7.28)$$

jossa olemme merkinneet yksinkertaisuuden vuoksi hiukkasindeksiä vain luvulla.

Totesimme aiemmin, että yksihiukkasfunktio voidaan kirjoittaa muotoon

$$\psi_{nlm_s} = \psi_{nlm}\chi_{m_s} \quad (7.29)$$

Nyt spinosa χ_{m_s} voi olla vain jompikumpi kahdesta vaihtoehdosta χ_{\uparrow} tai χ_{\downarrow} .

Nyt siis kahden elektronin kaikki kvanttiluvut eivät saa olla samoja. Spin tarjoaa yksinkertaisimman mahdollisuuden saavuttaa tämä: spin voi saada ainoastaan arvot $\pm 1/2$, joten kahdelle hiukkaselle voimme pitää muut kvanttiluvut samoina ja vaihtaa spinin. Eksplisiittisesti voimme ottaa esimerkin

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \psi_{100}(1)\chi_{\uparrow}(1) & \psi_{100}(2)\chi_{\uparrow}(2) \\ \psi_{100}(1)\chi_{\downarrow}(1) & \psi_{100}(2)\chi_{\downarrow}(2) \end{vmatrix} \quad (7.30)$$

joka voidaan edelleen kirjoittaa muodossa

$$\Psi = \psi_{100}(1)\psi_{100}(2) \times \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)] \quad (7.31)$$

Tässä siis on symmetrinen avaruusosa ja antisymmetrinen spinosa. Yhtä hyvin olisimme voineet valita antisymmetrisen avaruusosan ja symmetrisen spinosan. Luokitelkaamme nyt kahdelle hiukkaselle eri vaihtoehdot:

$$\begin{aligned} \psi_A^{av} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{nlm}(1)\psi_{n'l'm'}(2) - \psi_{nlm}(2)\psi_{n'l'm'}(1)] \\ \psi_S^{av} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{nlm}(1)\psi_{n'l'm'}(2) + \psi_{nlm}(2)\psi_{n'l'm'}(1)] \end{aligned}$$

ja spinille

$$\begin{aligned} \chi_A &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) - \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)] && \text{(singletti)} \\ \chi_S &= \begin{cases} \chi_{\uparrow}(1)\chi_{\uparrow}(2) & \text{(tripletti)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_{\uparrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) + \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\uparrow}(2)] & \text{(tripletti)} \\ \chi_{\downarrow}(1)\chi_{\downarrow}(2) & \text{(tripletti)} \end{cases} && (7.32) \end{aligned}$$

Nimitykset singletti ja tripletti selvinnevät myöhemmin.

Nyt kokonaisaaltofunktion pitää olla antisymmetrinen, joten meillä on vaihtoehdot

$$\begin{aligned}\Psi &= \psi_A^{av} \times \chi_S \quad \text{tai} \\ \Psi &= \psi_S^{av} \times \chi_A\end{aligned}\quad (7.33)$$

ja sitten valitsemme yllä esitetystä vaihtoehdoista avaruus- ja spinosille. Tämä antaa siis heliumatomille (unohtaen siis elektronien keskinäisen vv:n) neljä mahdollista tilaa, jotka ovat oleellisesti seurausta Paulin kieltoäännöstä. Sama periaate toimii myös useamman kuin kahden elektronin systeemeissä, vaikka siellä emme voikaan luetteloida tiloja näin yksinkertaisesti kuin tässä, tarkastelemalla erikseen spin- ja avaruusosia.

7.8 Monielektroniatomit

Aiemmissä luennoissa totesimme vetyatomin ominaisuuksien määräytyvän sen aaltofunktioiden perusteella. Olennaisimpia piirteitä olivat perustilan olemassaolo ja energiatilojen kvantittuminen. Nämä ovat yleisiä sidottujen systeemien ominaisuuksia kvanttimekaniikassa.

Nyt haluamme selvittää monielektronisten atomien elektronisten tilojen ominaisuuksia. Edellisessä luennossa selvisi jo, että spinin olemassaolo ja kieltoäännön soveltaminen johtivat kaksielektronisen atomin elektronitilojen luokitteluun neljään eri tyyppiin. Samat periaatteet soveltuvat muihinkin monielektroniatomeihin.

Monielektronisten atomien tuntemuksella on selvä tavoite: ympärillämme olevan aineen ominaisuudet määräytyvät olennaisesti niiden elektronisten tilojen rakenteesta. Niistä määräytyy se, millaisia sidoksia atomit voivat muodostaa toistensa kanssa, eli millaisia yhdisteitä voidaan muodostaa (tämä muodostaa epäorgaanisen kemian perustan). Edelleen elektroninen rakenne määrää kullekin alkuaineelle tyypilliset fysikaaliset ominaisuudet, kuten sähkönjohtavuuden, sulamispisteen ym. (yleensä tällaisten ominaisuuksien määrittely on mielekästä vain suurille ainemäärille).

Kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet ovat teknisessä mielessä seurausta atomin aaltofunktioiden ominaisuuksista. Kun aaltofunktio tunnetaan, voidaan selvittää tilojen ominaisuudet laskemalla vastavien suureiden odotusarvoja.

Monielektronisen atomin aaltofunktion ratkaiseminen on huomattavasti hankalampaa kuin vetyatomille. Tämä johtuu elektronien välisestä Coulombin vuorovaikutuksesta. Analyttisiä ratkaisuja, jonka konstruimme vetyatomille, ei enää saada. Yleisesti ottaen

aaltofunktoiden laskeminen perustuu numeerisiin menetelmiin ja monille systeemeille saadaankin hyvin tarkkoja aaltofunktioita tällä tavoin. Tämän kurssin tavoitteet ovat hieman vaatimattomammat.

Osoittautuu, että monielektronisten atomien ominaisuuksista voi päätellä paljon käyttämällä edellisissä luennoissa opittua Paulin kieltoääntöä ja arvioimalla järkevästi hiukkasten välisiä vuorovaikutuksia. Tavoitteenamme on erityisesti ymmärtää kvalitatiivisesti **alkuaineiden jaksollisen järjestelmän** rakenne ja se, miten kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet pääpiirteissään riippuvat elektronisesta rakenteesta.

7.9 Keskeiskenttäapproksimaatio ja kuorimalli

Aloitetaan aaltofunktioiden metsästyksen tarkastelemalla yhden elektronin (pisteessä \mathbf{r}_k) sähköstaattista potentiaalienergiaa atomissa, jossa on kaiken kaikkiaan Z elektronia. Potentiaalienergia koostuu vuorovaikutuksesta ytimen (koordinaatiston origossa) ja muiden elektronien (pisteissä \mathbf{r}_i) kanssa. Eksplisiittisesti

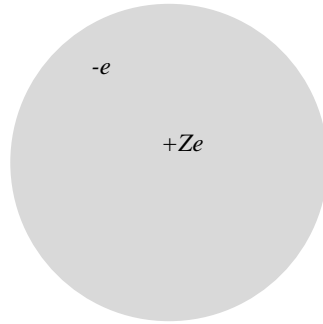
$$V(\mathbf{r}_k) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r_k} + \sum_{i=1, i \neq k}^Z \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|} \quad (7.34)$$

Huomaa, että summassa indeksi i ei saa arvoa k , koska elektroni ei vuorovaikuta itsensä kanssa.

Ilman jälkimmäistä elektronien välistä vuorovaikutusta kuvaavaa osaa jokainen elektroni siis käyttäytyisi kuin vedynkaltaisessa atomissa. Koska ytimen varaus on Ze , on yksittäisen elektronin ja ytimen välinen vuorovaikutus huomattavasti voimakkaampi kuin jonkin toisen elektronin kanssa. Kuitenkin, koska elektroneita on paljon, ei niiden välisiä vuorovaikutuksia voi suoralta kädeltä jättää huomiotta.

Haluamme kuitenkin approksimoida elektronien välistä vuorovaikutusta niin, että voimme käyttää mahdollisimman pitkälle vedynkaltaisen atomin tapauksessa oppimiamme käsitteitä, kuten tilojen luokittelua kvanttilukujen avulla.

Ensimmäinen järkevä approksimaatio on ns. **keskeiskenttämalli** (engl. central field model). Sen olennainen sisältö on se, että elektronien välistä monimutkaista vuorovaikutusta approksimoidaan olettamalla, että elektronit ovat jakautuneet keskimäärin tasaisesti ytimen ympärille. Tällöin yksittäinen elektroni kokee *keskimääräisen vuorovaikutuksen*, joka on seurausta ydinvarauksesta ja muista elektroneista johtuvasta *varauspölystä*.



Kuva 7.3: Keskeiskenttämallissa elektroni näkee ytimen ja muiden elektronien tuottaman keskimääräisen pallosymmetrisen potentiaalin.

Erityisesti lähellä ydintä elektroni “näkee” käytännössä paljaan ydinvarauksen Ze , kun taas kaukana ytimestä muut elektronit varjostavat ydintä niin, että yksittäinen elektroni näkee vain varjostetun nettovarauksen $Ze + (Z - 1)(-e) = e$.

Alkuperäinen potentiaalienergia korvataan siis pallosymmetrisellä nettopotentiaalilla $V_{cf}(r)$, joka käyttäytyy kuten

$$V_{cf}(r) \rightarrow -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} \quad \text{kun } r \rightarrow 0$$

$$V_{cf}(r) \rightarrow -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \quad \text{kun } r \rightarrow \infty$$

Oletimme nettopotentiaalın pallosymmetriseksi, mistä nimi keskeiskenttäapproksimaatio. Palataan vähän myöhemmin siihen, miten tällainen potentiaali saadaan selville.

Koska nettopotentiaali ei riipu kuin yhden elektronin koordinaatista, tarkoittaa se, että monen elektronin Schrödingerin yhtälön energialauseke

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^Z \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^Z V_{cf}(r_i) = \sum_{i=1}^Z \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{cf}(r_i) \right] \quad (7.35)$$

on summa Z :n yksittäisen elektronin energioista. Tällöin voimme soveltaa separointiteknikkaa, ja todeta, että SY:n ratkaisuna on tulomuotoinen funktio

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_Z) = \psi_{a_1}(\mathbf{r}_1) \psi_{a_2}(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_{a_Z}(\mathbf{r}_Z) \quad (7.36)$$

Tästä saadaan determinanttinotaatiolla konstruoitua antisymmetrinen tila, jolloin Paulin kieltoääntö siis automaattisesti toteutuu. Meille riittää kuitenkin yksihiukkasfunktioiden tarkastelu.

Koska approksimatiivinen potentiaalimme on pallosymmetrinen, pätee jokaiselle yksihiukkasfunktiollemme sama tosiasia kuin vetyatomin tapauksessa, eli ne ovat muotoa

$$\psi_{nlmms}(\mathbf{r}_i) = \phi_{nl}(r_i) Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_{ms} \quad (7.37)$$

Nyt radiaalinen aaltofunktio saadaan yleisestä radiaalisesta yhtälöstä (6.28) asettamalla potentiaalin V paikalle nettopotentiaali V_{cf} .

Nyt meillä ei vielä ole tietoa nettopotentiaalın V_{cf} muodosta, lukuunottamatta edellä annettuja asympotoottisia ehtoja. Jos radiaalista yhtälöä halutaan ratkaista, pitääkin ensin olettaa jokin muoto V_{cf} :lle ja ratkaista sitten radiaalinen yhtälö. Oletus voi tietysti olla puhdas arvaus, mutta myös kokemuseräisiä muotoja voi käyttää. Kuitenkin, riippumatta lähtöarvosta potentiaalille, ratkaisua voidaan tarkentaa jatkamalla proseduuria iteratiivisesti. Katsotaan tätä lyhyesti.

Jos radiaalinen yhtälö on ratkaistu arvaamalla jokin muoto nettopotentiaalille V_{cf} , eivät aaltofunktiot ja energiat arvatenkään ole kovin tarkkoja. Parempi arvio saadaan hakemalla uusi arvio potentiaalille ja toistamalla menetelmää. Tämä tarkoittaa, että ensimmäisessä vaiheessa saaduista yksihiukkasratkaisuksista muodostetaan todennäköisyystiheyden käsitettä käyttämällä **varaustiheys** kaavalla

$$\rho(\mathbf{r}_k) = -e|\psi(\mathbf{r}_k)|^2 \quad (7.38)$$

Tämän perustelu on yksinkertainen: koska $|\psi(\mathbf{r}_i)|^2$ antaa elektronin todennäköisyystiheyden pisteessä \mathbf{r}_k , saadaan varaustiheys yksinkertaisesti kertomalla tuo yhden elektronin varauksella.

Nyt voidaan muodostaa koko atomin varaustiheys yhdistämällä yksittäisten hitujen tuottamat varaustiheydet ja ytimen varaustiheys. Tällöin saadaan Maxwellin I lakia (eli Gaussin lakia)

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -\nabla^2 V = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (7.39)$$

käyttämällä laskettua uusi potentiaali V , joka voidaan syöttää takaisin radiaaliseen yhtälöön ja ratkaista se uudelleen (palloharmonisten funktioiden ominaisuuksista seuraa, että tällä tavalla saatu uusi potentiaali on edelleen pallosymmetrinen, ks. esim. ER s. 252). Tällöin tuloksena ovat uudet aaltofunktiot ja energiat. Tätä jatketaan niin kauan, kunnes peräkkäisistä iteraatiokierroksista saadut aaltofunktiot eivät merkittävästi eroa toisistaan.

Tämä kaikki pitää tietysti tehdä numeerisesti tietokoneen avulla.

n	l	E_{nl}	m	m_s	Tiloja	Nimitys
1	0	E_{10}	0	$\pm 1/2$	2	1s
2	0	E_{20}	0	$\pm 1/2$	2	2s
2	1	E_{21}	$-1 \cdots 1$	$\pm 1/2$	6	2p
...						
3	2	E_{32}	$-2 \cdots 2$	$\pm 1/2$	10	3d
...						

Joka tapauksessa, kun radiaalinen yhtälö ratkaistaan, saadaan radiaaliset aaltofunktiot ϕ_{nl} ja vastaavat energiat E_{nl} . Huomaa, että yleisesti energia riippuu myös kvanttiluvusta l –vetyatomi oli poikkeus. Saadut kvanttiluvut toteuttavat samat ehdot kuin vetyatomin tapauksessa, siis $l = 0, 1, \dots, n - 1$ ja $m = -l \cdots l$. Lisäksi aina magneettinen spinkvanttiluku $m_s = \pm 1/2$.

Tämän jälkeen energiat järjestetään pienimmästä suurimpaan ja ryhdytään konstruimaan vastaavia elektronisia tiloja pitäen mielessä Paulin kieltoääntö. Siis vain yksi elektroni voi olla yhdessä kvantttilassa, eli omata kvanttiluvut (n, l, m, m_s) . Ideana on, että ryhmitellään tilat keskenään samanenergiisiin joukkoihin, joita sanotaan **kuoriksi**. Kuoria tarvitaan niin paljon, että kaikki elektronit ovat löytäneet paikkansa. Meidän on järjestettävä energiat pienimmästä suurimpaan, koska näin saamme kokonaisenergian pienimmäksi mahdolliseksi. Tämä on yleinen periaate fysiikassa: systeemit asettuvat alimman energian tilaan.

Kieltoäännön soveltaminen kertoo, että yhdellä kuorella (vastaten tiettyä paria (n, l)) olevien elektronien suurin mahdollinen lukumäärä on

$$(m\text{-kvanttilukujen määrä}) \times (m_s\text{-kvanttilukujen määrä})$$

eli lyhyemmin elektronien lukumäärä kuorella on $0 \cdots 2(2l + 1)$.

Kuorten nimeämiseen käytetään sivulla 123 annettuja nimiä sivukvanttiluvulle; tämä on *spektroskooppinen notaatio*. Katsotaan yksityiskohtaisesti seuraavan taulukon avulla:

Tällainen elektronitilojen luokittelu on oleellisesti keskeiskenttäoletuksesta seuraavan **kuorimallin** sisältö. Ylläolevan taulukon kaltaisella jaottelulla saadaan arvio eri alkuaineiden **perustilojen** rakenteelle. Usein yllä annettuja pää- ja sivukvanttiluvuista riippuvia kuoria sanotaan *alikuoriksi*. Tällöin eri l :n mutta saman n :n omaavat kuoret muodostavat *pääkuoren*.

Tarkastellaan nyt hieman kuorimallin ominaisuuksia. Ensinnäkin, miten energiat suhtautuvat toisiinsa? Vetyatomissa energia riippui kvanttiluvusta n siten, että aina pienemmän n :n omaavalla tilalla oli pienempi energia (siis riippuvuus vedylle oli $E_n \sim -n^{-2}$). Nyt voisi olettaa, että sama pätee myös monen elektronin atomille. Tämä onkin melkein totta; energian riippuvuus sivukvanttiluvusta l aiheuttaa kuitenkin poikkeuksia tähän sääntöön. Aina pätee kuitenkin seuraava sääntö:

Samaa pääkvanttilukua n vastaavilla kuorilla pienemmän l :n omaavalla on pienin energia.

Monen elektronin atomeille **kuorien täyttymisjärjestys** on seuraavan listan mukainen. Poikkeavat tapaukset ("liian aikaisin" tulevat kuoret) on lihavoitu:

$$1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots \quad (7.40)$$

Tämä lista siis kertoo, millä kuorilla on elektroneita (eli mitkä kuoret on *miehitetty*), kun siirrytään jaksollisessa järjestelmässä eteenpäin. Saamme siis listan vety (1 elektroni $1s$ -kuorella, notaatio $1s^1$), helium (2 elektronia $1s$ -kuorella, notaatio $1s^2$), litium ($1s^2 2s^1$), jne.

(Seuraavat tarkastelut ovat helpompia seurata, jos haet silmiesi eteen alkuaineiden jaksollisen järjestelmän. Printtaa se vaikka netistä osoitteesta www.webelements.com)

Seuraavalla luenolla tarkastelemme hieman lähemmin impulssimomenttikvanttilukujen määräytymistä monen hiukkasen systeemissä, joka oleellisesti kertoo, millaisia ovat vajaasti täytetyt elektronikuoret. Katsotaan tässä lyhyesti millainen on **täyden** alikuoren (n, l) symmetria, eli tarkemmin, miltä näyttää täyden kuoren varaustiheys. Yhteen elektroniin liittyvä varaustiheys on siis

$$\rho(\mathbf{r}) = -e|\phi_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)\chi_{m_s}|^2 \quad (7.41)$$

Kun halutaan saada yhden täyden kuoren kokonaisvaraustiheys, on laskettava yhteen kuoren yksittäisten elektronien tiheydet. Oleellisesti on siis laskettava yhteen kvanttiluvut m ja m_s . Saamme

$$\rho_{nl}(\mathbf{r}) = -e|\phi_{nl}(r)|^2 \sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\chi_{m_s}|^2 \quad (7.42)$$

Jälkimmäinen summa voidaan katsoa spinfunktioita koskevaksi normitusintegraaliksi (muista, että spinmuuttuja on diskreetti, joten integraali korvautuu summalla), eli sen arvoksi asetetaan suoraan 1. Palloharmonisten funktioiden kohdalla taas pätee relaatio (otetaan tulos annettuna, eikä lähdetä todistamaan)

$$\sum_{m=-l}^l |Y_{lm}(\theta, \phi)|^2 = \frac{2l+1}{4\pi} \quad (7.43)$$

Näin ollen saadaan

$$\rho_{nl}(\mathbf{r}) = -e \frac{2l+1}{4\pi} |\phi_{nl}(r)|^2 \quad (7.44)$$

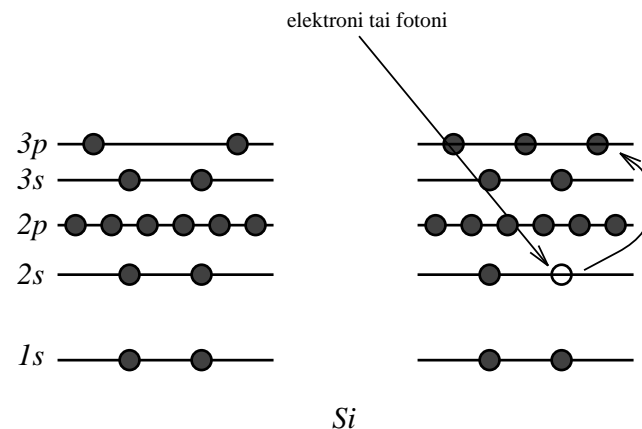
joka ei riipu kulmista eli on pallosymmetrinen. Vastaavasti, jos kuori ei ole täysi, tulee varaustiheydeksi jokin monimutkaisempi kulmista riippuva funktio. Koska atomi on kokonaisuudessaan neutraali, on sähkökenttä kaukana atomista nolla. Atomin läheisyydessä kenttä voi sen sijaan olla nolasta poikkeava, johtuen epätasaisen varausjakauman tuottamista *multipoliefekteistä*. Jos kuori on täysi ja varausjakauma pallosymmetrinen, ei korkeampia multipoleja ole. Tämä tarkoittaa, ettei sillä ole sähköistä dipolimomenttia. Samoin osoittautuu, että täyden kuoren omaavan atomin kokonaisimpulssimomentti on nolla, joten sillä ei ole myöskään magneettista (dipoli)momenttia.

Tämän tarkastelun idea on se, että kunkin alkuaineen kemialliset ominaisuudet määräytyvät oleellisesti sen **uloimman elektronikuoren täyttöasteesta**. Täysi elektronikuori tuottaa pallosymmetrisen varausjakauman josta seuraa, että täydet kuoret ovat kemiallisesti epäaktiivisia. Ne eivät siis helposti luovuta tai ota vastaan ulkopuolelta tulleita elektroneita. Elektronien luovuttamiseen ja vastaanottamiseen liittyy tyypillisesti atomin virittyminen johonkin perustilaa korkeampaan energiatilaan.

Toinen merkittävä syy, joka vaikuttaa kemialliseen aktiivisuuteen ja jota täytyy tarkastella yhdessä täyttöasteen kanssa, on energiaero kuorien välillä: jos uloin kuori on täynnä, vaatii atomin virittäminen suhteellisen korkean energian, koska seuraavat vapaat elektronitilat ovat tietyn välimatkan päässä perustilasta. Sen sijaan avoinkuorisen atomin (siis atomin, jonka uloin kuori ei ole täynnä) virittäminen on helpompaa, koska vajaalla kuorella on avoimia paikkoja.

Jaksollisessa järjestelmässä alkuaineita, joiden uloin elektronikuori on täysi p -kuori, kutsutaan *jalokaasuiksi* (helium, neon ... radon). Nimi heijastelee niiden kemiallista inerttiyttä. Helium lasketaan myös jalokaasuihin, vaikka sen uloin kuori on s -kuori. Huomaa siis, että kaikki alkuaineet, joiden uloin kuori on täysi, eivät ole jalokaasuja. Jalokaasujen ominaisuudet ovat seurausta siitä, että p -kuorta seuraavan s -kuoren välillä on erityisen suuri energiaero. Jos siis jalokaasu halutaan virittää korkeampaan energiatilaan, edellyttää se elektronin nostamista (vähintään) tämän energiaeron verran. Jalokaasuissa siis yhdistyy pallosymmetrinen varausjakauma ja suuri energiaero kuorten välillä.

Kun mennään jalokaasusta yksi askel eteenpäin, saadaan alkuaine, jolla on yksi elektroni s -kuorella. Näitä alkuaineita (vetyä yleensä lukuunottamatta) sanotaan **alkalimetalleiksi**. Niille on ominaista, että ne luovuttavat ja vastaanottavat helposti elektronin vajaan kuorelle. Ne siis muodostavat helposti yhdisteitä. Erityisen innokkaasti yhdisteitä muodostetaan alkuaineiden kanssa, joiden elektronikuori on vajaa, siis **halogeenien** (fluori, kloori, ...) kanssa.



Kuva 7.4: Vasemmalla piiatomin perustilan elektronikonfiguraatio, oikealla virittynyt tila.

Elektronikuorten kokeellinen tutkimus perustuu atomien emittoimien spektrien tutkimiseen. Katsotaan näitä seuraavaksi.

7.10 Atomien spektrit

Kuorimalli johtaa meidät tarkastelemaan elektronien siirtymiä eri kuorien välillä. Kuoret vastaavat nyt vetyatomin stationaarisia orbitaaleja, ja transitiioon kuorten välillä liittyy vastaavan suuruisen energian emissio atomista tai absorptio atomiin.

Aiemmin sivulla 55 käytiin lyhyesti läpi erilaisten prosessien nimityksiä. Katsotaan näitä nyt hieman tarkemmin kuorimallin kannalta. Kuvassa 7.4 vasemmalla on näytetty piiatomin elektronikuoret perustilassa kuorimallin mukaan.

Piin **elektronikonfiguraatio** on siis perustilassaan $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Tämä tarkoittaa, että pii on avoinkuorinen atomi, koska ylimmällä $3p$ -kuorella on vielä neljä paikkaa vapaana. Usein notaation pohjana käytetään jalokaasuja siten, että esimerkiksi piille merkittäisiin konfiguraatioksi $[\text{Ne}] 3s^2 3p^2$, joka tarkoittaisi, että oheiset $3s$ - ja $3p$ -elektronit on lisätty neonin konfiguraatioon.

Kuvan 7.4 oikeanpuoleisessa osassa on näytetty piin **virittynyt tila**. Siinä siis yksi miehitytällä kuorella alunperin ollut elektroni on nostettu pois, tässä tapauksessa $3p$ -kuorelle. Elektronin nosto on tapahtunut tuomalla atomiin energiaa esimerkiksi elektroni- tai fotonitörmäyksellä.

Tässä tapauksessa merkitsemme piin konfiguraatiota esimerkiksi notaatiolla $1s^2 2s^1 2p^6 3s^2 3p^3$ tai vaikkapa $\text{Si}2s^{-1}3p^3$. Notaatiot siis vaihtelevat.

Viritystä, jossa elektroni nostetaan jollekin korkeammalle sidotulle tilalle, sanotaan **resonanssiviritykseksi**. Nimitys johtuu siitä, että virittävän hiukkasen energian on oltava täsmälleen transiitioon osallistuvien kuorten energiaeron suuruinen, tässä tapauksessa siis $\Delta E = E_{3p} - E_{2s}$.

Viritys voi myös tapahtua **jatkumoon**, mikä tarkoittaa, että elektroni irtoaa atomista. Tällöin virittävän energian on oltava vähintään **ionisaatioenergian** suuruinen. Kuoren nl ionisaatioenergia I_{nl} voidaan muodollisesti määrittellä kaavalla $I_{nl} = \lim_{n' \rightarrow \infty} E_{n'l'} - E_{nl}$, analogisesti vetyatomin tapauksen kanssa. Jos siis “äärettömän korkealla” sijaitsevan kuoren energia on nolla, mikä on järkevä oletus, pätee ionisaatioenergialle suoraan $I_{nl} = -E_{nl}$.

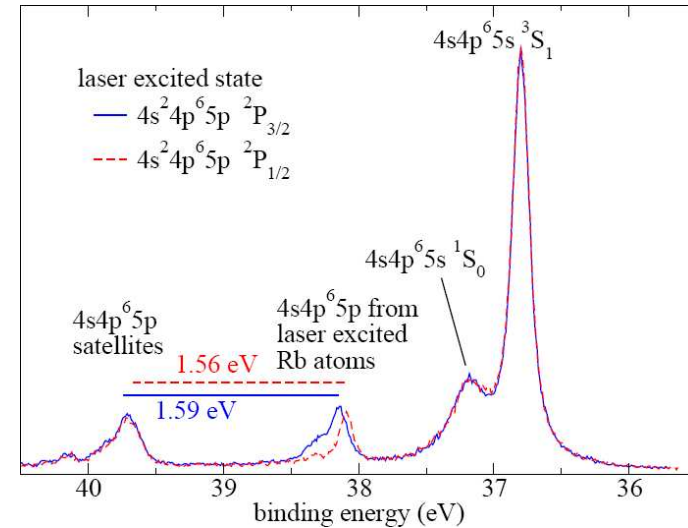
Kun atomi viritetään, tarkoittaa se energian kannalta sitä, että atomi ei ole enää alimassa mahdollisessa energiatilassa. Atomi pyrkii palautumaan alimpaan tilaan, mikä esimerkissämme edellyttää sitä, että joltain ylemmältä kuorelta “putoaa” elektroni $2s$ -kuorella olevaan aukkoon. Tällöin taas vapautuu energiaa määrä, joka on transiitioon osallistuvien kuorten energiaeron suuruinen.

Kuvassa 7.5 on esitetty (laserilla polarisoitujen) rubidiumatomien fotoelektronispektri, jossa on tarkasteltu erityisesti $4s$ -elektronien emissiota.

Vaihtoehtoinen tapa katsoa tilannetta on ajatella alemmalla kuorella olevaa aukkoa. Transiitiossa aukko hyppää ylemmälle kuorelle, jolloin vapautuu vastaava energia. Huomaa, että jos ajatellaan aukkoja, on niiden energia yhtäsuuri mutta vastakkaismerkkinen elektronin energian kanssa.

Koska kuorten energiat ovat kullekin alkuaineelle ominaiset, ovat myös kuorten välisissä transiitiossa emittoituvat energiat ominaisia kullekin alkuaineelle. Näitä alkuaineelle ominaisia transiitioenergiaita sanotaan kyseisen alkuaineen **karakteristiseksi spektriksi**.

Kuorten välisistä transiitioista syntyvä karakteristinen spektri on luonteeltaan viivaspektri. Sen eri viivat nimetään ottamalla käyttöön pääkvanttiluvulle n jo l :lle käytetty spektroskooppinen notaatio. Nimet ovat oheisen taulukon mukaiset:



Kuva 7.5: Laserpolarisoitujen rubidiumatomien $4s$ fotoelektronispektri.

$n =$	1	2	3	4	5	...
	K	L	M	N	O	...

Spektrin nimi määräytyy täytettävän aukon mukaan. Eli esimerkissämme piille, koska aukko on $2s$ -kuorella, spektriviivaa kutsuttaisiin L -viivaksi. Koska pääkvanttiluvun arvoa 2 vastaavat l :n arvot 0 ja 1, jakautuvat L -viivat vielä aliviivoihin L_I ja L_{II} . Koska tilanteessa itse asiassa vaikuttaa vielä harjoituksissa 10 käsitelty spin-rata –vuorovaikutus, tulee kolmaskin L -viiva mahdolliseksi.

Riippuen sitten siitä, miltä kuorelta aukon täyttävä elektroni tulee, jakautuvat vielä nämä eri L :n komponentit erikseen. Kuitenkin transiitioita ei voi tapahtua mielivaltaisten kuorten välillä, vaan mahdollisuuksia rajoittavat **valintasäännöt**. Tarkastellaan näiden perusteita seuraavaksi.

7.11 Impulssimomenttien kytkentä ja valintasäännöt

Edellä esitellyt karakteristiset spektrit eivät oleellisesti luonteeltaan riipu siitä, että atomoissa on keskenään vuorovaikuttavia elektroneita. Karakteristisen spektrin syntymekanismi on kuorten välinen energiaero, ja kuorten käsitteeseen taas on päädytty tarkastelemalla keskeiskenttämallin mukaisia toisistaan riippumattomia elektroneita (tai tarkemmin, elektronien välistä vuorovaikutusta on approksimoitu efektiivisellä keskeisvuorovaikutuksella).

Aiemmin luennoissa sivulla 147 todettiin, että kaksihuikkasysteemille, vaikka hiukaset eivät vuorovaikuta keskenään, voidaan Paulin kielto­säännön avulla todeta, että elektroniset tilat jakautuvat neljään eri tyyppiin, johtuen neljästä eri tavasta muodostaa antisymmetrinen kaksihuikkastila spinfunktioiden symmetrian perusteella.

Tämä oli itse asiassa esimerkki **impulssimomenttien yhteenlaskusta**. Kyseessä oli siis spin, eli sisäinen impulssimomentti. Vastaavalla tavalla voidaan luokitella avaruuskoordinaateista riippuvia aaltofunktioita laskemalla yhteen niiden rataimpulssimomentteja. Edelleen rataimpulssimomentti ja spin voidaan liittää yhteen.

Määritellään nyt yhden elektronin **kokonaisimpulssimomentti** \mathbf{j} summana sen rataimpulssimomentista \mathbf{l} ja spinistä \mathbf{s} kaavalla

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} \quad (7.45)$$

Olemme käyttäneet pieniä kirjaimia, koska varaamme isot kirjaimet kuvaamaan usean elektronin systeemin impulssimomenttisuureita.

Miksi otamme käyttöön uuden impulssimomentin? Siksi, että impulssimomentti on kvanttimekaniikassa kuten klassisestikin **säilyvä suure**, mistä seuraa tiettyjä rajoituksia mahdollisille prosesseille.

Kun siis haluamme tarkastella transitoita monielektronisessa atomissa, vaatimus impulssimomentin säilymisestä kertoo meille, mitkä transitiot ovat mahdollisia. Impulssimomentin säilymistä sovelletaan laskemalla yhteen transitoon osallistuvien hitujen impulssimomentit alku- ja lopputiloissa ja vaatimalla summan säilyminen.

Lisäksi impulssimomentin yhteenlasku kertoo meille, mikä on esimerkiksi monen elektronin systeemin magneettinen dipolimomentti. Voimme nimittäin olettaa, laajentamalla aiempaa määritelmää, että monen elektronin tapauksessa $\mu \sim \sum_i \mathbf{l}_i$.

Määritelmä on siis tavanomainen vektoreiden yhteenlasku, mutta kvanttimekaanisen impulssimomentin luonne tuo yhteenlaskuun uusia piirteitä. Muista, että normaali ma-

temaattinen tapa laskea vektoreita yhteen on summata niiden eri komponentit keskenään, ts. jos $\mathbf{c} = \mathbf{a} + \mathbf{b}$, on $c_i = a_i + b_i$.

Tällainen määritelmä, vaikka se sinänsä on tietysti voimassa myös kvanttimekaanisesti, ei kuitenkaan auta meitä erityisesti, koska kuten muistamme rataimpulssimomentin ja spinin käsittelystä, niiden kaikkia komponentteja ei voi määrittää samanaikaisesti (tämä on eräs epätarkkuusperiaatteen ilmentymä).

Muistamme, että paras mihin pystyimme on impulssimomentin ominaistila, jossa impulssimomentin pituus ja projektio valitulle akselille olivat määrättyt. Eli jos merkitään tällaista aaltofunktiota $\phi(l, m, s, m_s)$, pätee

$$\begin{aligned} l^2 \phi(l, m, s, m_s) &= \hbar^2 l(l+1) \phi(l, m, s, m_s) \\ l_z \phi(l, m, s, m_s) &= \hbar m \phi(l, m, s, m_s) \\ s^2 \phi(l, m, s, m_s) &= \hbar^2 s(s+1) \phi(l, m, s, m_s) = \frac{3\hbar^2}{4} \phi(l, m, s, m_s) \\ s_z \phi(l, m, s, m_s) &= \hbar m_s \phi(l, m, s, m_s) = \pm \frac{\hbar}{2} \phi(l, m, s, m_s) \end{aligned}$$

Kysymys impulssimomentin yhteenlaskusta tarkoittaa nyt sitä, miten voimme määrätä uuden tilan $\psi(j, m_j)$ siten, että uusi tila olisi ominaistila kokonaisimpulssimomentille?

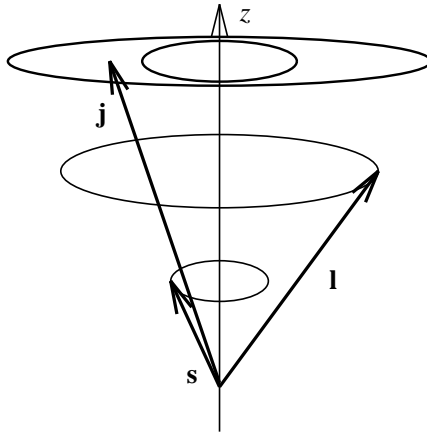
Koska kokonaisimpulssimomentti on kvanttimekaanisesti samanlainen suure kuin \mathbf{l} ja \mathbf{s} , tarkoittaa tilan määrääminen sitä, että $\psi(j, m_j)$:lle pätee

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^2 \psi(j, m_j) &= \hbar^2 j(j+1) \psi(j, m_j) \\ j_z \psi(j, m_j) &= \hbar m_j \psi(j, m_j) \end{aligned}$$

Osoittautuu, että uusi tila $\psi(j, m_j)$ on tietty lineaarikombinaatio lähtötiloista $\phi(l, m, s, m_s)$, vastaten eri m :n ja m_s :n arvoja. Tässä siis toteutuu superpositioperiaate.

Emme tässä ryhdy johtamaan laskusääntöjä impulssimomentin yhteenlaskulle, vaan jätämme sen myöhempien kurssien huoleksi. Tarkastellaan nyt vain yksinkertaisen vektorimallin avulla, miten homma kvalitatiivisesti menee.

Kuvassa 7.6 on esitetty approksimatiivinen tilanne, jossa \mathbf{l} ja \mathbf{s} ovat riippumattomia toisistaan. Silloin ne molemmat prekessoivat z -akselin ympäri toisistaan riippumatta. Tämä olisi totta tarkasti, jos systeemissä ei olisi mitään vuorovaikutusta, joka liittää nämä toisiinsa. Kuitenkin, kuten harjoituksissa 10 todettiin, elektronin vuorovaikutus atomin sisäisen magneettikentän kanssa luo **spin-rata -vuorovaikutuksen** (engl. spin-orbit interaction), joka liittää \mathbf{l} :n ja \mathbf{s} :n toisiinsa.



Kuva 7.6: Impulssimomenttien summa kvanttimekaniikassa.

Harjoituksissa 10 todettiin, että spin-rata -vv on verrannollinen operaattoriin $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$. Tälle saadaan odotusarvo seuraavasti: lasketaan \mathbf{J} :n määritelmän avulla

$$\mathbf{J}^2 = (\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 = \mathbf{L}^2 + \mathbf{S}^2 + 2\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (7.46)$$

josta saadaan tulolle $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ tarkka arvo

$$\mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (7.47)$$

Harjoituksissa annettu lauseke spin-rata -vv:lle oli vedynkaltaiselle atomille. Yleisesti ottaen on (ks. esim. ER 8-4)

$$\langle E_{SO} \rangle = \frac{1}{2mc^2} \left\langle \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \right\rangle \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} \quad (7.48)$$

jossa $V(r)$ on aiemmin käytetty yhteen elektroniin vaikuttava potentiaalienergia.

Merkittävin yksittäiseen elektroniin vaikuttava vuorovaikutus keveissä atomeissa on Coulombin vuorovaikutus ytimen kanssa, jolloin energiatilat määräytyvät puhtaasti rataimpulssimomentin perusteella. Spin-rata -vuorovaikutus tuo energiatasoihin pienen lisän.

Raskaissa atomeissa spin-rata -vuorovaikutus on merkittävä, ja kvanttiluku j karakterisoi paremmin yksittäisten hitujen energiatiloja. Jätetään kuitenkin spin-rata -vv:n

voimakkuus tässä uskonasiaksi eikä ryhdytä tarkempaan analyysiin. Lisätietoja löytyy kirjoista, esim. ER 8-4, 10-2.

Kokonaisimpulssimomentin pituus määräytyy vektorilaskennan mukaan kolmiosäännöstä

$$||\mathbf{l} - \mathbf{s}|| \leq ||\mathbf{j}|| \leq ||\mathbf{l} + \mathbf{s}|| \quad (7.49)$$

josta saadaan, asettamalla esimerkiksi ensin $l = 0$, tätä vastaavaksi mahdolliseksi j :ksi $j = 1/2$, edelleen jos $l = 1$, saadaan $j = 1/2$ ja $j = 3/2$. Yleisesti ottaen kvanttiluvulle j pätee

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad (7.50)$$

Tämä on siis aina puolikokonaisluku yksittäiselle elektronille.

Palataan transitoihin. Transitoita koskevat valintasäännöt ovat seurausta impulssimomentin säilymisestä. Transitoissa, joissa emittoituu fotoni (näitä kutsutaan usein **säteileviksi** tai **optisiksi** transitoiksi), pitää ottaa huomioon fotonin liittyvä impulssimomentti. Tästä emme ole pukahtaneet mitään. Emme nyt ryhdykään selvittämään asiaa, vaan toteamme ainoastaan, että fotonin impulssimomentin huomioimattaminen antaa valintasäännöt

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta j &= 0, \pm 1 \\ \Delta s &= 0 \end{aligned}$$

Miten sovellamme näitä sääntöjä? Tarkastellaan yksinkertaista tapausta, eli alun esimerkkiämme piin $2s$ -aukon täyttymisestä. Aukon (on sama tarkastelemme aukkoa vai elektronia) $l = 0$ ja $s = 1/2$, joten $j = 1/2$. Valintasäännön perusteella täytyy aukkoon putoavan elektronin omata $l = 1$ ja $j = 1/2, 3/2$. Huomaa, etteivät negatiiviset arvot käy.

Nyt saamme siis tiedon, että $2s$ -kuorella oleva aukko voi täytyä vain joltain p -kuorelta tulevalta elektronilla.

Monen elektronin systeemille kokonaisimpulssimomentti saadaan sitten vastaavasti laskeamalla yhteen yksittäisten elektronien impulssimomentit.

Kokonaisimpulssimomentin laskemiseen on useita vaihtoehtoja, riippuen siitä, missä järjestyksessä spiniä ja rataimpulssimomenttia käsitellään. On tapana erotella kaksi ääritapausta.

- LS -kytkentä. Lasketaan erikseen yhteen yksittäisten elektronien rataimpulssimo-

mentit ja spinit ja sitten muodostetaan näistä kokonaisimpulssimomentti, siis

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{l}_i \quad \text{ja} \quad \mathbf{S} = \sum_i \mathbf{s}_i$$

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

Tämä on käyttökelpoinen keveissä atomeissa.

- *jj*-kytkentä. Lasketaan jokaiselle elektronille erikseen yhteen l ja s ja summataan nämä lopuksi yhteen kokonaisimpulssimomentiksi, siis

$$\mathbf{j}_i = \mathbf{l}_i + \mathbf{s}_i$$

$$\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{j}_i$$

Tämä taas on suositeltava raskaissa atomeissa.

Kun lasketaan kokonaisimpulssimomenttia atomille, osoittautuu, että **täysien elektronien impulssimomentti on nolla**. Tämä pätee kaikille kolmelle, eli

$$\mathbf{L} = \mathbf{S} = \mathbf{J} = \mathbf{0} \quad (7.51)$$

täydelle kuorelle.

Tästä seuraa, että atomin impulssimomentti määräytyy sen uloimman kuoren elektronien impulssimomenteista.

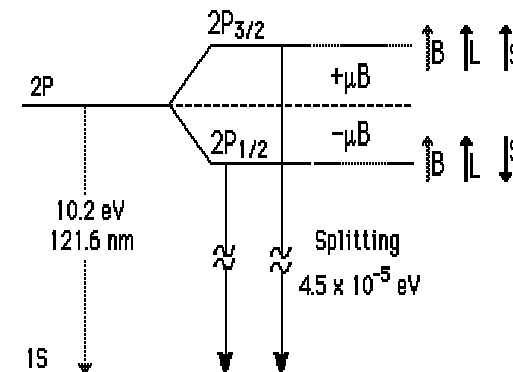
Vastaavasti valintasäännöt yleistyvät monielektronisysteemeille koskemaan kvanttilukuja L, S, J .

Kerrotaan vielä, että monen elektronin systeemeille tilaa, jota karakterisoi kvanttilukujen tripletti (L, S, J) kutsutaan **termiksi**.

7.12 Sovelluksia

Aiemmin olemme oppineet, että elektronisten tilojen energiat vetyatomille määräytyivät vain pääkvanttiluvun mukaan. Sittemmin totesimme, että yleisesti keskeiskenttämallisissa myös sivukvanttiluku vaikuttaa.

Harjoituksissa on ollut puhetta spin–rata –vuorovaikutuksesta, joka muuttaa niiden elektronien energiaa, joilla on rataimpulssimomenttia. Jonkinlainen mielikuva asiasta



Kuva 7.7: Vedyn hienorakenne. Spin–rata –vuorovaikutus silpoo rataimpulssimomentin omaavien orbitaalien energiat.

on se, että elektronin lepokoordinaatistossa ydin kiertää sitä vinhalla vauhdilla ja indusoi magneettikentän, jonka kanssa elektronin spin vaikuttaa. Tämä on siis vain suuntaa antava karkea kuvaus. Oheinen kuva 7.7 näyttää vedyn *hienorakenteen*, jossa on kyse spektriviivojen hajonnasta elektronin spinin ansiosta.

Toisessa kuvassa 7.8 taas on kyse ulkoisen laboratoriossa tuotetun magneettikentän vaikutuksesta elektroneihin. Ulkoinen kenttä vuorovaikuttaa elektronisten magneettisten momenttien kanssa. Yleensä näkyvillä on rataimpulssimomentista johtuva magneettinen momentti, mutta esim. s -tiloille ei tietysti ole muuta mahdollisuutta kuin spinin aiheuttama. Ulkoisen kentän aiheuttama silpouma energoissa on nimeltään *Zeemanin ilmiö*. Jos kyse on pelkän spinin ja magneettikentän vv:stä puhutaan joskus historiaaalisista syistä anomaalisesta Z:n ilmiöstä (koskapa Zeemanin tehdessä kokeitaan ei spiniä ollut vielä keksitty).

